



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 41 521 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 43 41 521.0
㉑ Anmeldetag: 6. 12. 93
㉒ Offenlegungstag: 8. 6. 95

⑥1 Int. Cl.⁶:
B 29 C 70/00
C 08 J 5/04
C 08 L 23/12
C 08 L 27/06
B 32 B 27/12
// B32B 27/32,27/36,
27/34,B29L 23:22

DE 43 41 521 A 1

㉑ Anmelder:

Milliken Europe N.V., Gent, BE; Hoey, Marc van,
Gentbrugge, BE; RCM AG, Höri, Zürich, CH

㉒ Vertreter:

Fhr. von Pechmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Behrens, D., Dr.-Ing.; Brandes, J., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat.; Goetz, R., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.;
von Hellfeld, A., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte;
Würtenberger, G., Dr., Rechtsanw., 81541 München

㉓ Erfinder:

Wagner, Dieter, 79805 Eggingen, DE; Hoey, Marc
van, Gentbrugge, BE; Meyer, Willy de, Drongen, BE

⑤4 Verfahren zur Herstellung eines Produktes aus einem faserverstärkten Verbundwerkstoff

- ⑤7 Bei dem Verfahren, das sich insbesondere zur Herstellung von Rohren oder Schläuchen eignet, werden das Verstärkungsmaterial und das Matrixmaterial nicht mehr getrennt voneinander, sondern zusammen in einem Gewebe, Gestrick, Gelege, Geflecht, Gewirke oder Vlies bereitgestellt. Das Matrixmaterial ist dabei so gewählt, daß seine Schmelztemperatur niedriger als die Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur des Verstärkungsmaterials ist. Durch Pultrudieren des allgemeiner als auch "textile fabrics" bezeichneten Vorprodukts bei einer Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur des Matrixmaterials und unterhalb der Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur des Verstärkungsmaterials wird das Endprodukt erhalten, das durch anschließendes Kühlen in seiner Form fixiert wird.

DE 43 41 521 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Produktes, insbesondere eines Rohres oder Schlauches, aus einem faserverstärkten Verbundwerkstoff.

Zur Herstellung von Produkten aus faserverstärkten Verbundwerkstoffen sind verschiedene Verfahren bekannt. Beim Handlaminierverfahren wird das Endprodukt durch manuelles Auftragen von Harz und Glasfasermatten bzw. -geweben auf eine Holz-, Kunststoff- oder Metallform hergestellt. Dieses Verfahren eignet sich wegen des hohen manuellen Arbeitsanteils nur für Einzelteile oder für kleine Stückzahlen. Bei im Handlaminierverfahren hergestellten Fertigteilen ist nur die der Form zugewandte Seite glatt.

Rotationssymmetrische Formteile, wie beispielsweise Rohre und Behälter, werden häufig im Wickelverfahren hergestellt. Dabei werden Textilglasmatten, Gewebe oder Rovings und Harz mittels einer Wickelmaschine auf einen Metallhorn gewickelt. Auch bei diesem Verfahren sind nur die Innenflächen der gewickelten Teile optimal glatt. Das Wickelverfahren ist ebenfalls arbeitsintensiv und führt daher zu hohen Herstellungskosten der Fertigteile.

Für große Serien ist das Heißpreßverfahren von Harzmatten (SMC) oder von Preßmassen (BMC) bekannt. Dabei werden eingedickte Harz-Glas-Füllstoffgemische in Zuschnitten in beheizte, oberflächenvergütete Stahlformen gelegt und bei erhöhter Temperatur (etwa 120 bis 150°C) unter Druck ausgehärtet. Das Heißpreßverfahren erfordert aufgrund seines diskontinuierlichen Ablaufs einen relativ hohen Arbeitsaufwand.

Für die Herstellung großflächiger Teile aus faserverstärktem Verbundwerkstoff ist das Injektionsverfahren bekannt. Bei diesem wird das exakt zugeschnittene Verstärkungsmaterial in eine Form eingelegt, deren Oberseite durch eine Gegenform abgedeckt wird. Die das Verstärkungsmaterial enthaltende Form wird dann evakuiert, woraufhin Harz zumeist an der tiefsten Stelle der Form zugeführt und durch das Laminat bis zum Rand angesaugt wird. Auch dieses Verfahren ist diskontinuierlich und erfordert einen relativ hohen Arbeitsaufwand.

Ein zur Herstellung von faserverstärkten Kunststoffen geeignetes, kontinuierliches Verfahren ist die Pultrusion. Bei der Pultrusion wird das mit Harz getränkte Verstärkungsmaterial kontinuierlich durch eine beheizte Form mit dem gewünschten Profil gezogen, wobei das Produkt seine endgültige Form erhält und gleichzeitig aushärtet. Diesem Verfahren sind jedoch eine ganze Reihe von Grenzen gesetzt: Das Matrixmaterial, meist ein Harz, muß in flüssiger Form vorliegen, damit das Verstärkungsmaterial mit ihm getränkt werden kann. Bei der Auswahl des Matrixmaterials ist man deshalb auf bestimmte, verflüssigbare Harze beschränkt. Üblicherweise werden die als Matrixmaterial eingesetzten Harze mit einem Lösungsmittel verflüssigt, das beim Aushärten freigesetzt wird und für die Umwelt schädlich ist. Des weiteren führt die durch das Tränken erfolgende Auftragung des Matrixmaterials zu keiner homogenen Verteilung auf dem Verstärkungsmaterial, weshalb die Eigenschaften des Endproduktes schwankend sind. Die Geschwindigkeit des Pultrusionsvorgangs wird durch die Fähigkeit des Matrixmaterials, in das Verstärkungsmaterial einzudringen, und durch die Viskosität des Matrixmaterials beschränkt. Darüber hinaus

wird die Pultrusionsgeschwindigkeit durch die Kräfte begrenzt, die während des Erhitzens und Formens auf das Matrixmaterial ausgeübt werden können, da zu hohe Zugkräfte die Struktur des Verstärkungsmaterials und des Matrixmaterials zerstören.

Bei allen vorgenannten Verfahren wird als Matrixmaterial ein thermisch aushärtbarer Stoff, zumeist ein Kunstharz, eingesetzt.

Zur Verarbeitung glasfaserverstärkter Thermoplaste ist das Spritzgußverfahren bekannt. Ausgangsmaterial ist dabei granulartförmiges Material, in dem kurze Glasfasern bereits enthalten sind. Das Granulat wird aufgeschmolzen und mittels eines Extruders in die gewünschte Spritzform gedrückt. Für Verbundwerkstoffe, bei denen das Verstärkungsmaterial in Form eines Gewebes, Gestrickes, Geleges, Geflechtes, Gewirkes, Vlieses oder ähnlichem vorliegt, ist dieses Verfahren nicht geeignet.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines Produktes aus einem faserverstärkten Verbundwerkstoff anzugeben, das schneller und damit wirtschaftlicher als bisherige Verfahren durchführbar ist, das schärferen umweltschutzaufgaben gerecht wird, und das es ermöglicht, eine breite Palette von Produkten herzustellen. Insbesondere soll das Verfahren zur Herstellung von Rohren oder Schläuchen aus faserverstärktem Verbundwerkstoff geeignet sein.

Diese Aufgabe ist erfindungsgemäß mit einem Verfahren gelöst, das die Merkmale des Anspruchs 1 aufweist. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Im Gegensatz zu bekannten Verfahren, bei denen das Verstärkungsmaterial in Form eines Gewebes, Gestrickes, Geleges, Geflechtes, Gewirkes, Vlieses oder ähnlichem vorliegt, wird beim erfindungsgemäßen Verfahren als Matrixmaterial kein thermohärtbares Material, sondern ein thermoplastisches Material eingesetzt. Die bisher zum Verflüssigen des Matrixmaterials erforderlichen Lösungsmittel fallen daher beim erfindungsgemäßen Verfahren ersatzlos weg. Statt dessen wird das Matrixmaterial, das beispielsweise ein thermoplastisches Polymerwerkstoff oder ein anderes Material sein kann, das oberhalb einer bestimmten Temperatur schmilzt, in fester Form im Gewebe, Gestrick, Gelege, Geflecht, Gewirke oder Vlies des Verstärkungsmaterials bereitgestellt. Dies kann z. B. dadurch erreicht werden, daß das Matrixmaterial in Form von Fasern, Fäden oder Garnen zusammen mit Fasern, Fäden oder Garnen aus Verstärkungsmaterial verwebt, verwirkt, verflochten oder zusammen verstrickt wird. Ebenso kann zur Herstellung des Gewebes, Gestrickes, Geleges, Geflechtes oder Gewirkes ein Garn verwendet werden, das sowohl das Verstärkungsmaterial als auch das Matrixmaterial enthält. Besonders vorteilhaft kann ein Garn eingesetzt werden, das einen Kern aus dem Verstärkungsmaterial aufweist, welcher mit dem Matrixmaterial umwickelt oder umspinnen ist. Wichtig ist lediglich, daß die Schmelztemperatur des Verstärkungsmaterials über der Schmelztemperatur des Matrixmaterials liegt. Erfindungsgemäß wird also das Verstärkungsmaterial zusammen mit dem Matrixmaterial in einer Form bereitgestellt, die auch unter dem Oberbegriff der "textile fabrics" bekannt ist.

Das solchermaßen bereitgestellte Gewebe, Gestrick, Gelege, Geflecht, Gewirke oder Vlies kann ohne weitere Vorbehandlung durch Pultrusion weiterverarbeitet werden, wenn die Temperatur im Pultrusionsschritt oberhalb der Schmelztemperatur des Matrixmaterials

und unterhalb der Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur des Verstärkungsmaterials liegt. Bevorzugt liegt die Temperatur im Pultrusionsschritt deutlich unterhalb der Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur des Verstärkungsmaterials.

Nach dem Pultrusionsschritt wird das in die gewünschte Form gebrachte Produkt gekühlt, um seine Form zu fixieren. Das fertige Produkt weist eine geschlossene Matrix auf, in der das Verstärkungsmaterial enthalten ist.

Vor dem Kühlen des durch die Pultrusion erhaltenen Produkts kann dessen Form noch beeinflußt werden. Werden etwa faserverstärkte Profile pultrudiert, können diese beispielsweise vor dem Kühlen noch in einer gewünschten Weise abgeknickt und durch anschließendes Kühlen fixiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat eine Reihe von Vorteilen:

Als Matrixmaterial kann nahezu jedes Material eingesetzt werden, dessen Schmelztemperatur unterhalb der Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur des verwendeten Verstärkungsmaterials liegt. Das Matrixmaterial kann dabei, ebenso wie das Verstärkungsmaterial, aus mehreren Komponenten bestehen. Aufgrund der gemeinsamen Bereitstellung des Matrixmaterials und des Verstärkungsmaterials in der erfindungsgemäßen Form wird eine gleichbleibende und homogene Verteilung des Matrixmaterials im Endprodukt sichergestellt. Da das Tränken des Verstärkungsmaterials mit Matrixmaterial ersatzlos wegfällt, begrenzt allein die Wärmeaufnahmekapazität des bereitgestellten Gewebes, Gestrickes, Geleges, Geflechtes, Gewirkes oder Vlieses die Pultrusionsgeschwindigkeit, so daß die bisher übliche Pultrusionsgeschwindigkeit von etwa 0,5 bis 1,5 m/min auf etwa den drei- bis fünffachen Wert gesteigert werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in vorteilhafter Weise dadurch ergänzt werden, daß das pultrudierte Produkt in einem Extrusionsschritt ein- und/oder beidseitig mit einer zusätzlichen Schicht aus einem gewünschten Material versehen wird. Bevorzugt ist dieses Material thermoplastisch. Auf diese Weise lassen sich beispielsweise Schläuche oder Rohre herstellen, die innen und/oder außen eine zusätzliche Schicht aus thermoplastischem Material aufweisen.

Auch kann auf das pultrudierte Produkt in einem Extrusionsschritt eine Schicht aus einem Füllmaterial aufgebracht werden, z. B. eine Sandschicht, die sodann in einem weiteren Extrusionsschritt mit einer Schicht aus thermoplastischem Material überzogen wird. Auf diese Art können beispielsweise gewebeverstärkte Kühlerschläuche für Kraftfahrzeuge äußerst wirtschaftlich hergestellt werden, wobei die Außenfläche der so hergestellten Schläuche sehr glatt ist und damit hohen Anforderungen genügt. Ebenso kann sich an den ersten Pultrusionsschritt ein weiterer Pultrusionsschritt anschließen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können aber auch auf einfache Weise hochbelastbare Rohre oder Schläuche hergestellt werden, indem auf die Außenfläche eines erfindungsgemäß pultrudierten Rohres oder Schlauches eine weitere Schicht aus Verstärkungsmaterial durch Umflechten, Umstricken oder Umwickeln aufgebracht wird, die anschließend in einem Extrusionsschritt mit einer Schicht aus thermoplastischem Material überzogen wird. Dabei kann die weitere Schicht aus Verstärkungsmaterial vor dem Extrusionsschritt in geeigneter Weise vorbehandelt werden, beispielsweise

durch Anfeuchten oder Eintauchen in eine Flüssigkeit, um die Haftung der Schichten untereinander zu verbessern.

Die Auswahl an einsetzbaren Materialien ist nicht auf Polymerwerkstoffe beschränkt, sondern kann auch Metalle wie beispielsweise Blei oder Kupfer umfassen, die in Abhängigkeit der Schmelztemperatur der anderen im erfindungsgemäß bereitgestellten Gewebe, Gestrick, Gelege, Geflecht, Gewirke oder Vlies enthaltenen Komponente entweder als Verstärkungs- oder als Matrixmaterial eingesetzt werden können.

Im folgenden werden einige Beispiele von Produkten angegeben, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren in überlegener Weise hergestellt werden können.

Beispiel 1: Wasserrohr für den mittleren Temperaturbereich

Matrixmaterial: PVC (Schmelztemperatur 50 bis 110°C)

Verstärkungsmaterial: Glas (Schmelztemperatur 825°C).

Beispiel 2: Wasserrohr für den Niedrigtemperaturbereich

Matrixmaterial: Polypropylen (Schmelztemperatur 165°C)

Verstärkungsmaterial: Polyethylenterephthalat (Schmelztemperatur 256°C).

Beispiel 3: Wasserrohr für mittlere Temperatur und hohen Druck

Matrixmaterial: Polyethylenterephthalat (Schmelztemperatur 256°C)

Verstärkungsmaterial: Aramid (Zersetzungstemperatur 500°C).

Beispiel 4: Profil als Konstruktionselement

Matrixmaterial: Polyethylenterephthalat (Schmelztemperatur 256°C)

Verstärkungsmaterial: Glas (Schmelztemperatur 825°C).

Beispiel 5: Material als Schutz vor Röntgenstrahlung

Matrixmaterial: Blei (Schmelztemperatur 327°C)

Verstärkungsmaterial: Glas (Schmelztemperatur 825°C).

Beispiel 6: Schlauch mit verbesserter Platzfestigkeit

Matrixmaterial: Polyethylenterephthalat/Polyamid-66-Copolymer (Schmelzpunkt etwa 260°C)

Verstärkungsmaterial: Glas/Aramid (Schmelzpunkt 825°C bzw. 500°C).

Beispiel 7: Kabel mit spezieller Ummantelung

Um ein Kabel wird zunächst ein erfindungsgemäß bereitgestelltes Gewebe, Gestrick, Gelege, Geflecht, Gewirke oder Vlies gewickelt oder gelegt, das anschließend zusammen mit dem Kabel pultrudiert wird. Auf diese Weise lassen sich elektrische Kabel sehr wirtschaftlich mit einer maßgeschneiderten Ummantelung versehen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Produktes, insbesondere eines Rohres oder Schlauches, aus einem faserverstärkten Verbundwerkstoff, mit den Schritten:

- Bereitstellen eines Gewebes, Gestrickes, Geleges, Geflechtes, Gewirkes oder Vlieses aus einem Verstärkungsmaterial und einem Matrixmaterial, dessen Schmelztemperatur niedriger als die des Verstärkungsmaterial ist,
- Pultrudieren des Gewebes, Gestrickes, Geleges, Geflechtes, Gewirkes oder Vlieses durch eine dem gewünschten Endprodukt entsprechende Form bei einer Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur des Matrixmaterials und unterhalb der Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur des Verstärkungsmaterials, und
- Kühlen des erhaltenen Produktes.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das pultrudierte Produkt in einem Extrusionsschritt ein- und/oder beidseitig mit einer Schicht aus thermoplastischem Material versehen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf das pultrudierte Produkt in einem Extrusionsschritt eine Schicht aus Füllmaterial aufgebracht wird und sodann in einem weiteren Extrusionsschritt die Schicht aus Füllmaterial mit einer Schicht aus thermoplastischem Material überzogen wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das pultrudierte Produkt ein Rohr oder ein Schlauch ist, auf dessen Außenfläche eine weitere Schicht aus Verstärkungsmaterial durch Umflechten, Umstricken oder Umwickeln aufgebracht wird, die in einem anschließenden Extrusionsschritt mit einer Schicht aus thermoplastischem Material überzogen wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das bereitgestellte Gewebe, Gestricke, Gelege, Geflecht, Gewirke oder Vlies um ein Kabel gewickelt oder gelegt und dann mit dem Kabel pultrudiert wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verstärkungsmaterial und/oder das Matrixmaterial mehrere Komponenten aufweist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Verstärkungsmaterial Glas und das Matrixmaterial Polyvinylchlorid ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Verstärkungsmaterial Polyethylenterephthalat und das Matrixmaterial Polypropylen ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Verstärkungsmaterial Aramid und das Matrixmaterial Polyethylenterephthalat ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Verstärkungsmaterial Glas und das Matrixmaterial Polyethylenterephthalat ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Verstärkungsmaterial Glas und das Matrixmaterial Blei ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,

dadurch gekennzeichnet, daß das Verstärkungsmaterial eine Mischung aus Glas und Aramid und das Matrixmaterial eine Mischung aus Polyethylenterephthalat und Polyamid-66-Copolymer ist.